

MANUFACTURE OF NANO STRUCTURAL MEMBER AND NANO STRUCTURAL MEMBER DEVICE

Patent number: JP2000315785
Publication date: 2000-11-14
Inventor: KURASHIMA TAMAYOSHI; IWASAKI TATSUYA; DEN TORU
Applicant: CANON INC
Classification:
- international: H01L29/06; B82B1/00; B82B3/00; C25D11/00; G03F7/00; H01J1/304; H01J9/02
- european:
Application number: JP19990123594, 19990430
Priority number(s):

Abstract of JP2000315785

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nano structural member having fine holes which can be used in wide field as functional material for a light emitting device, an optical device, a magnetic device, a micro device, etc.

SOLUTION: In a manufacturing method of a nano structural member where an object to be worked is subjected to anodic oxidation or anodization and fine holes are formed, resist 13 on an object 11 to be worked is interference exposed and developed, part positions 17 penetrating as far as the surface of the object 11 to be worked are formed on the resist 13, and a regular nano structural pattern is formed. After that, the object 11 to be worked is subjected to anodic oxidation or anodization. As a result, a fine whole member having circular fine wholes 20 which are regularly arranged corresponding to the regular nano structural pattern is formed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(18)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-315785

(P2000-315785A)

(43)公開日 平成12年11月14日(2000.11.14)

(51)Int.Cl.

識別記号

F 1

ナノ構造体(参考)

H 0 1 L 29/00

H 0 1 L 29/00

2 H 6 9 8

B 8 2 B 1/00

B 8 2 B 1/00

5 D 6 0 6

3/00

3/00

5 D 1 1 2

C 2 5 D 11/00

3 0 8

C 2 5 D 11/00

3 0 8

G 0 3 F 7/00

G 0 3 F 7/00

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-123594

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日

平成11年4月30日(1999.4.30)

(72)発明者 倉島 希伊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 100080828

弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

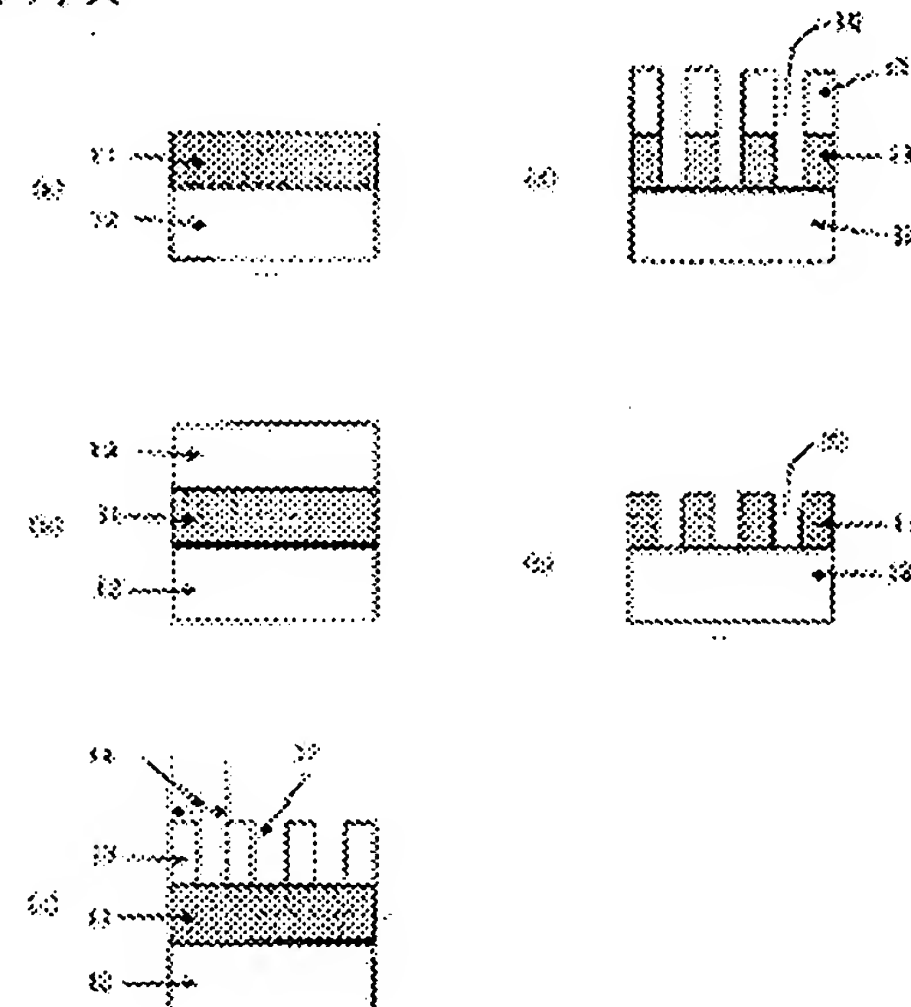
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノ構造体の製造方法及びナノ構造体デバイス

(57)【要約】

【課題】 発光デバイス、光デバイス、変性デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として、広い範囲で利用可能な細孔を有するナノ構造体を提供する。

【解決手段】 被加工物を陽極酸化もしくは陰極酸化して細孔を形成するナノ構造体の製造方法において、被加工物11上のレジスト13を干渉露光及び現像し、レジスト13に被加工物11表面まで貫通した露孔17を形成して規則的ナノ構造パターンを形成した後、被加工物11を陽極酸化もしくは陰極酸化することにより規則的ナノ構造パターンに対応して規則的配列した真円状の細孔20を有する細孔体を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被加工物を陽極酸化もしくは陽極化成して細孔を形成するナノ構造体の製造方法において、被加工物上のレジストを露光及び現像することにより、該レジストに被加工物表面まで貫通した部位を形成して規則的ナノ構造パターンを形成する工程 1 と、引き続き、該被加工物を陽極酸化もしくは陽極化成することにより該規則的ナノ構造パターンに対応して規則的配列した細孔を有する細孔体を形成する工程 2 を有することを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【請求項 2】 前記工程 1 は、少なくとも、被加工物上にレジストを形成する工程と、レジストを干渉露光する工程と、現像する工程により規則的ナノ構造パターンを形成する工程であることを特徴とする請求項 1 に記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 3】 前記工程 1 は、2 回以上の干渉露光工程を有し、2 回目の干渉露光工程における干渉偏方向が 1 回目の干渉露光工程における干渉偏方向と異なることにより、干渉露光の各交点が規則配列した規則的ナノ構造パターンを形成する工程であることを特徴とする請求項 2 に記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 4】 前記工程 2 において、前記レジストによる規則的ナノ構造パターンの前記被加工物表面まで貫通している部位に真円細孔が形成されることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 5】 前記レジストによる規則的ナノ構造パターンは、貫通部位の幅が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 6】 前記レジストによる規則的ナノ構造パターンは、各貫通部位の間隔が 30～1000 nm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 7】 細孔形成開始点となる前記レジストによる規則的ナノ構造パターンの前記被加工物表面まで貫通している部位が、同一の間隔及びパターンの繰り返しであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 8】 前記細孔形成開始点が、正六角形状のパターンの繰り返しであることを特徴とする請求項 7 に記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 9】 前記細孔形成開始点が、四角形状のパターンの繰り返しであることを特徴とする請求項 7 に記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 10】 前記被加工物が Al を主成分とするバルクであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 11】 前記被加工物が基体の上に Al を主成分とする膜を形成したものであることを特徴とする請

求項 1～9 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 12】 前記被加工物が Si を主成分とするバルクであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 13】 前記被加工物が基体の上に Si を主成分とする膜を形成したものであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれかに記載の方法により製造したナノ構造体。

【請求項 15】 請求項 14 に記載のナノ構造体をモールドやマスクとして用いるナノ構造体の製造方法。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の方法により製造したナノ構造体。

【請求項 17】 請求項 15 に記載のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔の中に、電子放出部を有することを特徴とする電子放出素子。

【請求項 18】 請求項 15 に記載のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔内に、基体と誘電率の異なる物質を埋め込んだ構造を有し、光分散特性、光伝播方向を制御できることを特徴とするフォトニックデバイス。

【請求項 19】 請求項 15 に記載のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔内に磁性体を埋め込んだことを特徴とする磁気デバイス。

【請求項 20】 請求項 15 に記載のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔内に発光体を埋め込んだことを特徴とする発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、干渉露光を用いた被加工物上の規則的ナノ構造パターンによる、ナノ構造体の規則化を図ったナノ構造体の製造方法および、規則的ナノ構造体をモールドやマスクとして用いるナノ構造体デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】 金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さいサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電気的、光学的、化学的性質を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数 100 nm より微細な構造を有する材料（ナノ構造体）への関心が高まっている。こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によって直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。特にフォトリソグラフィの中でも、2 光束干渉露光を用いて、大面積・短時間に周期的ナノ構造体を作製できる方法がある。この方法は使用波長の半分周期までの周期的ナノ構造パターンを作製できる特徴がある。この微細パターンの形成方法は、例えば（Opti

cal Engineering 1976 Vol. 15 No. 3, J. Vac. Sci. Technol. B15 (6), Nov/Dec 1997) に報告されている。

【0003】また、このような作製方法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち、自己規則的に形成される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上回る微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われ始めている。

【0004】このような自己規則的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を容易に、制御よく作製することができる陽極酸化が挙げられる。たとえば、Al 及びその合金を酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

【0005】Al 板を酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化皮膜が形成される（たとえば R. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson NATURE Vol. 337 P147 (1989) 等参照）。この多孔質酸化皮膜の特徴は、直径が数 nm ～ 数百 nm の極めて微細な円柱状細孔（ナノホール）が、数 nm ～ 数百 nm の間隔（セルサイズ）で平行に配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この円柱状の細孔は、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも優れている。またこの細孔の径及び間隔は、陽極酸化の際の電流、電圧を調整することにより、酸化皮膜の厚さ、細孔の深さは陽極酸化の時間を制御することで、ある程度の制御が可能である。

【0006】また多孔質酸化皮膜の細孔の垂直性、直線性及び独立性を改善するために、2段階の陽極酸化を行なう方法、すなわち、陽極酸化を行って形成した多孔質酸化皮膜を一旦除去した後再び陽極酸化を行なって、より良い垂直性、直線性、独立性を示す細孔を有する多孔質酸化皮膜を作製する方法が提案されている（Jpn. Journal of Applied Physics, Vol. 35, Part 2, No. 1B, p. L126-L129, 15 January 1996）。ここで、この方法は最初の陽極酸化により形成した陽極酸化皮膜を除去するときに見える Al 板の表面の窪みが、2 度目の陽極酸化の細孔形成開始点となることを用いている。

【0007】さらに多孔質酸化皮膜の細孔の形状、間隔及びパターンの制御性を改善するために、スタンプを用いて細孔形成開始点を形成する方法、すなわち、複数の突起を表面に備えた基板を Al 板の表面に押しつけてできる窪みを細孔形成開始点として形成した後陽極酸化を行なって、より良い形状、間隔及びパターンの制御性を示す細孔を有する多孔質酸化皮膜を作製する方法も提案されている（特開平 10-121292）。

【0008】この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造に着目した、さまざまな応用が試みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記しておく。

【0009】たとえば、陽極酸化膜の耐摩耗性、耐絶縁性を利用した皮膜としての応用や、皮膜を剝離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることにより、着色、磁気記録媒体、EL 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサ、をはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには、量子細線、MIM 素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている。（益田「固体物理」31, 493 (1996)）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】先に述べた半導体加工技術による直接的なナノ構造体の作製は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。

【0011】干渉露光については、干渉波が正弦波のため、レジストに高アスペクト比パターンを刻むことができない。また、交差角度を変えて 2 回目の干渉露光を行って、網目状の開孔を作製することも行われている。この場合、開孔部の形状を真円にすることは難しかった。

【0012】このような観点から自己規則的手法、特に陽極酸化の手法は、ナノ構造体を容易に、制御よく作製することができ、また、大面積のナノ構造体を作製することが可能であることから望まれている。

【0013】しかしながら、通常の陽極酸化のみで作製される細孔は、その細孔の形状、パターンを制御する多くの技術が開発されているもののその制御には限りがあつた。陽極酸化アルミナにおける制御としては、陽極酸化電圧で細孔間隔を、時間で細孔の深さを、ポアウイド処理で細孔径を、ある程度制御可能であることが知られている。

【0014】さらには、細孔の配列を制御した例として、益田らにより、適当な陽極酸化条件のもとで陽極酸化をすることでハニカム状に真円細孔が配列した規則化ナノホールの作製した例が報告されている。ただしこの規則化ナノホールにおいては、作製する細孔体の細孔間隔には制限があること、長時間の陽極酸化が必要であることなどの課題があつた。

【0015】また 2 段階の陽極酸化を行なう方法においては、多孔質酸化皮膜の細孔の垂直性、直進性及び独立性は改善されるが、細孔のパターンに乱れが生じるために、細孔の形状及び間隔は一定とはならず、これらの制御性が良くないという課題があつた。

【0016】さらにスタンプを用いて細孔形成開始点を形成する方法においては、多孔質酸化皮膜の細孔の形状、間隔及びパターンの制御性は改善されるが、以下に

述べるような課題があった。

(1) スタンパーを使用しているので、表面に凹凸のある被加工物に対しては、細孔形成開始点を均一に形成することは困難である。

(2) スタンパー使用時に被加工物に圧力をかける必要があるため、機械的強度が強い被加工物に対しては、被加工物が破壊されてしまう危険があるので適用困難である。

(3) スタンパーによる圧縮を利用しているため、A1表面に膜が形成されたような被加工物に対しては、表面にA1を露出させることは困難であるのでスタンパ位置を細孔形成開始点とすることは困難である。

(4) スタンパーの使用時には油圧プレスを用いなければならず、パターンの位置決めを高精度に行なうことは容易ではない。

(5) スタンパーの作製には、例えば電子ビームリソグラフィのような手間のかかる微細加工技術を用いなければならず、均一な高密度の突起を有するスタンパーを欠陥なしに短時間で作製するのは容易ではない。

【0017】本発明の目的はこれらの課題を解決することにある。すなわち本発明の目的は、陽極酸化もしくは陽極化成により作製される細孔を有するナノ構造体において、任意周期に配列した真円状の細孔を、大面积に渡り安価・容易・短時間で製造可能な技術を提供することである。

【0018】さらに本発明の目的は、この製造技術を利用して作製した細孔を有するナノ構造体をベースとし、多様な方向で応用し得る新規なナノ構造体、ナノ構造デバイスを提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく成された本発明の構成は以下の通りである。

【0020】すなわち本発明の第1は、被加工物を陽極酸化もしくは陽極化成して細孔を形成するナノ構造体の製造方法において、被加工物上のレジストを露光及び現像することにより、該レジストに被加工物表面まで貫通した部位を形成して規則的ナノ構造パターンを形成する工程1と、引き続き、該被加工物を陽極酸化もしくは陽極化成することにより該規則的ナノ構造パターンに対応して規則的配列した細孔を有する細孔体を形成する工程2を有することを特徴とするナノ構造体の製造方法に関する。

【0021】本発明の第1の製造方法は、さらなる特徴として、「前記工程1は、少なくとも、被加工物上にレジストを形成する工程と、レジストを干渉露光する工程と、現像する工程により規則的ナノ構造パターンを形成する工程である」こと、「前記工程1は、2回以上の干渉露光工程を有し、2回目の干渉露光工程における干渉露光方向が1回目の干渉露光工程における干渉露光方向と異なることにより、干渉露光の各交点が規則配列した規則的

ナノ構造パターンを形成する工程である」こと、「前記工程2において、前記レジストによる規則的ナノ構造パターンの前記被加工物表面まで貫通している部位に真円細孔が形成される」こと、「前記レジストによる規則的ナノ構造パターンは、貫通部位の幅が500nm以下である」こと、「前記レジストによる規則的ナノ構造パターンは、各貫通部位の間隔が30~1000nmである」こと、「細孔形成開始点となる前記レジストによる規則的ナノ構造パターンの前記被加工物表面まで貫通している部位が、同一の間隔及びパターンの繰り返しである」こと、「前記細孔形成開始点が、正六角形状のパターンの繰り返しである」こと、「前記細孔形成開始点が、4角形状のパターンの繰り返しである」こと、「前記被加工物がA1を主成分とするバルクである」こと、「前記被加工物が基体の上にA1を主成分とする膜を形成したものである」こと、「前記被加工物がSiを主成分とするバルクである」こと、「前記被加工物が基体の上にSiを主成分とする膜を形成したものである」こと、を含むものである。

【0022】本発明の第2は、上記本発明の第1の方法により製造したナノ構造体に関する。

【0023】本発明の第3は、上記本発明の第2のナノ構造体をモールドやマスクとして用いるナノ構造体の製造方法に関する。

【0024】本発明の第4は、上記本発明の第3の方法により製造したナノ構造体に関する。

【0025】本発明の第5は、上記本発明の第4のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔の中に、電子放出部を有することを特徴とする電子放出素子に関する。

【0026】本発明の第6は、上記本発明の第4のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔内に、基体と誘電率の異なる物質を埋め込んだ構造を有し、光分散特性、光伝播方向を制御できることを特徴とするフォトニックデバイスに関する。

【0027】本発明の第7は、上記本発明の第4のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔内に磁性体を埋め込んだことを特徴とする磁気デバイスに関する。

【0028】本発明の第8は、上記本発明の第4のナノ構造体における規則的ナノ構造を持った基体の細孔内に発光体を埋め込んだことを特徴とする発光デバイスに関する。

【0029】

【作用】本発明のナノ構造体の製造方法によれば、陽極酸化もしくは陽極化成により作製される細孔を有するナノ構造体において、被加工物上に形成したレジストの規則的ナノ構造パターンと自己規則化という特性を組み合わせることにより、大面积にわたり規則的な真円状の細孔を形成できる。

【0030】即ち、本発明で好適に用いられる干渉露光自身は、干渉波が直線波のため、レジストに高アスペクト比パターンを刻むことができないが、陽極酸化は細孔直径が真円状で成長する。また、レジストの干渉露光を2回行うことで、規則的ナノ構造パターンと陽極酸化アルミナの規則化細孔配列を適合（一致）させることができる。このため、レジストの干渉露光による規則的ナノ構造パターンを陽極酸化マスクとして用いると、この規則的ナノ構造パターンの貫通部位の形状が真円であっても、高アスペクトなナノ構造体を作製することができる。

【0031】本発明のナノ構造体の製造方法は、レジストによる規則的ナノ構造パターンを被加工物のマスクとして用いるため、被加工物表面に細孔形成開始点を形成する必要がなく、レジストを剥離せず引き続き陽極化成や陽極酸化を行うことができる。

【0032】本発明のナノ構造体の製造方法は、従来の陽極酸化規則化ナノホール作成法と比べると、2回の陽極酸化やスタンパーを用いる必要がない。そのため、被加工物の膜厚が正確に求められると共に、細孔形成開始点を形成するときに被加工物に圧力をかける必要がなく、機械的強度が強い被加工物に対しても適用可能である。

【0033】本発明のナノ構造体の製造方法は、電子線描画などの半導体加工技術を用い、被加工物表面に各細孔形成開始点を形成するよりは、遠かに短時間に大面積、低コストかつ、被加工物表面を傷つけず周期的ナノ構造体を作製できる点で実用的である。

【0034】本発明のナノ構造体の製造方法は、細孔形成開始点の形成に規則的ナノ構造パターンを用いているので、A1表面に膜が形成されたような被加工物に対しても、ナノ構造パターンの厚さ（高低差）以内なら表面にA1を露出させることは可能であるので、細孔形成開始点を形成することが可能である。

【0035】本発明のナノ構造体の製造方法は、被加工物上に形成されたレジストの規則的ナノ構造パターンを陽極酸化マスクとして使用するので、パターンの位置決めを行う必要がなく、大面積化かつ規則化が容易である。

【0036】さらに本発明のナノ構造体の製造方法は、被加工物上に形成されたレジストの規則的ナノ構造パターンを陽極酸化マスクとして使用するので、細孔形成開始点はこの規則的ナノ構造パターンの貫通部位にのみ依存し、細孔の任意配列化が可能である。

【0037】本発明のナノ構造体は、それ自体機能材料として使用可能であるが、さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型、などとして用いることができる。具体的には、本発明のナノ構造体の細孔に金属、半導体等の機能材料を埋め込むことにより、新たな電子デバイスへと応用できる。

【0038】さらに本発明のナノ構造体は、量子細線、MIM素子、分子センサー、着色、磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、フォトニックバンドを始めとする光学素子、電子放出素子、太陽電池、ガスセンサー、耐摩耗性、耐腐蝕性皮膜、フィルター、をはじめとするさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げる作用を有する。

【0039】

【発明の実施の態様】以下、本発明のナノ構造体の製造方法の実施態様例を、図1及び図2を参照して説明する。以下の工程（a）～（f）は、それぞれ図1及び図2の（a）～（f）に対応する。

【0040】（a）被加工物準備

被加工物を準備する。本発明の被加工物の材質としては、A1を主成分とするものが挙げられるが、陽極酸化による細孔形成が可能な材質であれば、特に限定されるものではない。

【0041】本発明の被加工物の第1の形態の例としては、図1（a-1）に示すA1を主成分とするバルク10が挙げられる。またA1を主成分とするバルクにおいて、表面に平滑性を持たせるために鏡面研磨加工を行なうことは必ずしも必要ではないが、被加工物上に周期的ナノ構造を作製するので、表面凹凸が無い方が好ましい。

【0042】次に本発明の被加工物の第2の形態の例としては、図1（a-2）に示す基板12上にA1を主成分とする膜11を形成したものが挙げられる。このとき基板12としては、石英ガラスをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板などの基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられるが、A1を主成分とする膜11の陽極酸化による細孔形成に不都合がなければ、基板12の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。例えば基板12として基板上にTiやNbなどの細孔形成終点部材の膜を形成したものをを用いれば、細孔の深さの均一性を上げることも可能になる。

【0043】またA1を主成分とする膜11の成膜方法は、抵抗加熱蒸着、Eビーム蒸着、スパッタ、CVD、メッキをはじめとする任意の成膜方法が適用可能である。A1を主成分とする膜11において、グレインの存在などに起因する表面凹凸が極力発生しない成膜法が好ましい。

【0044】（b）被加工物上へのレジスト塗布
上記被加工物にレジスト13を塗布する（図1（b-1））。被加工表面は、あらかじめアセトン、IPAで各10分ずつ超音波洗浄、そして120度20分以上クリーンオープンで乾燥を行っておく。

【0045】使用レジストは、i線対応高解像度ポジ型レジスト、i線対応高解像度ネガ型レジスト双方とも使

用可能である。その際現像液は、ポジ型、ネガ型それぞれに対応するものを用いる。今回はクラリアントJAPAN社製のAZ5214Eポジ型レジストをレジストシナー液で薄めて使用した。

【0046】レジスト塗布の前に、HMDS塗布か、反射防止膜15いずれかを塗布する(図1(b-2))。今回使用したHMDSはチッソ社製の物を用い、反射防止膜15はクラリアントJAPAN社製のAZBARL1100を用いた。HMDSはレジストを塗布する際、化学的に被塗布物上へのレジスト濡れを向上させる。反射防止膜15は、被加工物の反射率が高かったり、膜内干渉を抑えて露光むらを減らすために効果的である。ただし、レジストの下地として反射防止膜15を使用する際は、レジスト露光・現像後に被加工物表面を析出させるため、ドライエッチングの必要がある。

【0047】HMDS塗布、反射防止膜塗布、レジスト塗布はスピンコートナー法により行う。被加工物をステージに載せ真空ブローで表面を清浄にした後、初速、本速、終速、slopeというように段階的に回転数を変化させながら塗布する。このように塗布することで、少しでも塗りむらを減らすことができる。その後、ホットプレートやクリーンオープンを用いて、乾燥処理を行う。

【0048】(c) 1回目の干渉露光
1度目の干渉露光を行うことにより、レジスト13が周期14のストライプ状に感光し、感光部16が形成される(基板断面図の図1(c-1)及び基板表面図の図1(c-2)参照)。

【0049】今回使用した干渉露光装置は、AOI SANSHO CO., Ltd社製のFX4010を用いた。レーザーは、He-Cdレーザー(波長325nm、TEM00モード)を用いた。干渉露光は、原理的に波長の半波長周期までパターンを刻むことができるので、使用するレーザーの種類は特に問わない。しかし、安定した出力、TEM00モードというレーザー品質が好ましい。

【0050】また光の干渉を用いて露光を行うので、アクリルケースで装置を覆うことや、空調を止めるなどして空気のゆらぎを最小限にする必要がある。また装置自身のゆれをなくす為に防振台構造にしてある。干渉強度を一定に保つ為に実験の際には、パワーメーター、感光版などを用いて各光路を調整し、干渉縞の確認をする必要がある。

【0051】以上のように、干渉露光は精密な調整を必要とし、露光・現像に際して再現性があまり良くない。そのため、レジスト塗りむら、露光むら、試料の差違、現像温度差で、露光・現像条件に多少のゆらぎが混入する。

【0052】(d) 2回目の干渉露光の後現像
2度目の干渉露光を、1度目の干渉縞方向と交差(例え

ば60度、90度交差)させることにより、図2(d-2)に示すように異方向の干渉縞同士による交点部分17が形成される。この強く感光した部分17が、凹部分を形成するように現像する。なお間隔18は、形成された凹部分の間隔を示している。

【0053】このとき陽極酸化による細孔形成において細孔のパターンが自己組織化によりほぼ正六角形状のパターンの繰り返しになる傾向があるので、陽極酸化マスクとして用いる規則的ナノ構造パターン(A1膜11まで貫通した凹部分17のパターン)がほぼ正六角形状のパターンの繰り返しになるように形成することは理にかなっている。このことは深い細孔を有するナノ構造体を形成しようとする場合には特に望ましい。ただし細孔が浅い場合には上記の自己組織化はまだ起こらないので、凹部分17を有する規則的ナノ構造パターンが、ほぼ正形状など任意の形状のパターンの繰り返しになるように形成することも意味が出てくる。これは被加工物が基体上にA1を主成分とする膜を形成したものである場合には、細孔の深さは必然的に浅くなるので特に有益になる。

【0054】また陽極酸化による細孔形成において細孔の間隔は、陽極酸化に用いる電解液の種類と濃度と温度、及び、陽極酸化電圧印加方法、電圧値、時間などのプロセス諸条件である程度制御できる。よって、あらかじめ凹部分17を有する規則的ナノ構造パターンをプロセス諸条件から予想される細孔の間隔に形成することは理にかなっている。

【0055】(e) 陽極酸化
上記凹部17が形成されたレジスト13からなる規則的ナノ構造パターンをマスクとし、上記被加工物に陽極酸化処理を行うことで、被加工物に真円状の細孔19を有するナノ構造体を作製する。

【0056】陽極酸化に用いる電解液において、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられるが、陽極酸化による細孔形成に不都合がなければ特に限定されるものではない。また各電解液に応じた陽極酸化電圧、温度などの諸条件は、作製するナノ構造体に応じて、適宜設定することができる。

【0057】(f) レジスト剥離
上記規則的ナノ構造パターンのレジスト13をレジスト剥離液により剥離した後、酸溶液(陽極酸化アルミナの場合には、例えばりん酸溶液)中に浸すボアワイド処理により、適宜、細孔径を広げることができる。酸濃度、処理時間、温度などにより所望の径の細孔20を有するナノ構造体とすることができる。最後、超純水で流水洗浄を行う。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0059】(実施例1) 本実施例は、基板上に蒸着されたA1膜を陽極酸化して細孔を形成するナノ構造体の

作製方法において、A1膜上に形成したレジストに対して1回の干渉露光を行うことで規則的ナノ構造パターンを形成し、これを陽極酸化マスクとして用いた。以下、本実施例のナノ構造体の作製方法を図3を用いて説明する。

【0060】(1) n-Si基板12上に、A1膜11(膜厚500nm)を成膜した(図3(a))。

【0061】(2) 次にアセトン、IPAによる洗浄、乾燥の後、スピコート法によりレジスト膜13(膜厚200nm)を塗布、乾燥(90度20分)させた(図3(b))。

【0062】(3) 次に、干渉露光を用いて、ストライプ状の周期構造(間隔14が230nm)を持ったレジストによる規則的ナノ構造パターンを作製する。本実施例ではHe-Cdレーザー($\lambda=325\text{nm}$ 、干渉縞230nm間隔)を用い、照射量29.5mJ/cm²で露光を行った。そして、現像液を純水で1対1に希釈し、90秒、30秒ほど現像することで、A1膜11表面まで貫通したストライプ状の凹部17を有する規則的ナノ構造パターンを形成した(図3(c))。図4は、この規則的ナノ構造パターンの平面図である。

【0063】(4) 次に、リン酸0.3M溶液、100Vで陽極酸化を行うことにより、A1膜11(アルミナ膜11')に周期的に配列した細孔19を形成した(図3(d))。

【0064】(5) 最後に、レジスト剥離液を用いて、被加工基板からレジスト13を剥し、5wt%リン酸に30分浸漬し、開孔処理(ボアワイド処理)を行った(図3(e))。

【0065】<評価>上記の方法で作製したナノ構造体をFESEMで観察した。その結果、図5に示すように、230nm間隔の干渉縞の凹部17に対応して、間隔約230nm、孔直径100nm程の真円細孔20が配列形成されているのが確認できた。

【0066】(実施例2) 本実施例は、基板上に蒸着されたA1膜を陽極酸化して細孔を形成するナノ構造体の作製方法において、A1膜上に形成したレジストに対して2回の干渉露光を行うことで六方格子配列した規則的ナノ構造パターンを形成し、これを陽極酸化マスクとして用いた。以下、本実施例のナノ構造体の作製方法を図6を用いて説明する。

【0067】(1) まずn-Si基板32上に、A1膜31(膜厚500nm)を成膜した(図6(a))。

【0068】(2) アセトン、IPAによる洗浄、乾燥の後、スピコート法によりレジスト膜33(膜厚200nm)を塗布、乾燥(90度20分)した(図6(b))。

【0069】(3) 次に、干渉露光を用いて、周期的に六方格子配列したレジストによる規則的ナノ構造パターンを作製する。本実施例では、He-Cdレーザー(λ

$=325\text{nm}$ 、干渉縞230nm間隔)を用い、照射量14.75mJ/cm²で1回目露光を行い、図7に示すようにレジスト33をストライプ状に感光して、感光部41を形成した。続いて、干渉露光方向を1回目の干渉露光工程における干渉露光方向から60度ずらし、照射量14.75mJ/cm²で露光を行った。その後、現像液を純水で1対1に希釈し、30秒ほど現像することで、露光交点のみが凹状になり、基板表面まで貫通した凹部35を有する規則的ナノ構造パターンが形成された(図6(c))。本実施例におけるストライプ状の周期間隔は230nmで、図8に示すように露光交点部分の周期間隔34は $(2/\sqrt{3}) \times 230 \approx 266\text{nm}$ である。

【0070】(4) 次に、リン酸0.3M溶液、130Vで陽極酸化を行った(図6(d))。

【0071】(5) 最後に、レジスト剥離液を用いて、被加工基板からレジスト31を剥し、5wt%リン酸に30分浸漬し、開孔処理(ボアワイド処理)を行い、周期的に六方格子配列した細孔42を形成した(図6(e))。

【0072】<評価>上記の方法で作製したナノ構造体をFESEMで観察した。その結果、図9に示すように、露光交点部分に対応して、間隔約266nm、孔直径100nm程の真円細孔42が配列形成されているのが確認できた。

【0073】(実施例3) 本実施例は、基板上に蒸着されたA1膜を陽極酸化して細孔を形成するナノ構造体の作製方法において、A1膜上に形成したレジストに対して2回の干渉露光を行うことで四方配列した規則的ナノ構造パターンを形成し、これを陽極酸化マスクとして用いた。以下、本実施例のナノ構造体の作製方法を図10を用いて説明する。

【0074】(1) まずn-Si基板52上に、A1膜51(膜厚500nm)を成膜した(図10(a))。

【0075】(2) アセトン、IPAによる洗浄、乾燥の後、スピコート法によりレジスト膜53(膜厚200nm)を塗布、乾燥(90度20分)した(図10(b))。

【0076】(3) 次に、干渉露光を用いて、周期的に四方配列したレジストによる規則的ナノ構造パターンを作製する。本実施例では、He-Cdレーザー($\lambda=325\text{nm}$ 、干渉縞230nm間隔)を用い、照射量14.75mJ/cm²で1回目露光を行い、図11に示すようにレジスト53をストライプ状に感光して、感光部61を形成した。続いて、干渉露光方向を1回目の干渉露光工程における干渉露光方向から90度ずらし、照射量14.75mJ/cm²で露光を行った。その後、現像液を純水で1対1に希釈し、30秒ほど現像することで、露光交点のみが凹状になり、基板表面まで貫通した凹部55を有する規則的ナノ構造パターンが形成された

【図10(c)】。本実施例におけるストライプ状の周期間隔は230nmで、図12に示すように露光交点部分の周期間隔54は230nmである。

【0077】(4)次に、リン酸0.3M溶液、130Vで陽極酸化を行った(図10(d))。

【0078】(5)最後に、レジスト剝離液を用いて、被加工基板からレジスト53を剝し、5wt%リン酸に30分浸漬し、開孔処理(ボアワイド処理)を行い、周期的に四方配列した細孔62を形成した(図10(e))。

【0079】<評価>上記の方法で作製したナノ構造体をFESEMで観察した。その結果、図13に示すように、露光交点部分に対応して、間隔約230nm、孔直径100nm程の真円細孔62が配列形成されているのが確認できた。

【0080】(実施例4)本実施例では、レジストに干渉露光を用いて六方格子配列した規則的ナノ構造パターンを形成した後に、全面にイオンミリング照射を行いレジスト下地の反射防止膜を規則的ナノ構造パターンに対応して剝離し、引き続き陽極酸化を行い、被加工物(アルミ板)に六方格子配列した規則的ナノ構造パターンを作製した(尚、四方配列したナノ構造パターンに関しても作製可能である。)。以下、本実施例のナノ構造体の作製方法を図14を用いて説明する。

【0081】(1)アルミ板71上に反射防止膜72及びレジスト膜73を積層し、これに干渉露光を用いて、実施例2と同様、凹部74が周期的に六方格子配列したレジストによる規則的ナノ構造パターンを作製した(図14(a))。

【0082】(2)試料全面にイオンミリング照射を行い、レジスト下地の反射防止膜72を規則的ナノ構造パターンに対応して剝離した(図14(b))。

【0083】(3)陽極酸化後、レジスト剝離液にてレジスト73を剝し、反射防止膜剝離液にて反射防止膜72を剝し、5wt%リン酸に30分浸漬し開孔処理を行った(図14(c))。

【0084】<評価>上記の方法で作製したナノ構造体をFESEMで観察した。その結果、周期的に六方格子配列した孔間隔約266nm、孔直径100nm程の真円細孔75が形成されているのが確認できた。

【0085】(実施例5)本実施例では、Si基板上に形成したレジストに干渉露光を用いて四方配列した規則的ナノ構造パターンを形成した後に、陽極酸化を行い、Si基板に四方配列した規則的ナノ構造パターンを作製した(尚、六方格子配列したナノ構造パターンに関しても作製可能である。)。以下、本実施例のナノ構造体の作製方法を図15を用いて説明する。

【0086】(1)Si基板81上にレジスト膜82を成膜し、これに干渉露光を用いて、実施例3と同様、凹部83が周期的に四方配列したレジストによる規則的ナノ構造パターンを作製した(図15(a))。

【0087】(2)HF酸溶液中で陽極酸化を行い、Si基板81に周期的四方配列したレジストによるナノ構造パターンを作製した(図15(b))。

【0088】(3)最後に、レジスト剝離液にてレジスト82を剝離した(図15(c))。

【0089】<評価>上記の方法で作製したナノ構造体をFESEMで観察した。その結果、周期的に四方格子配列した孔間隔約230nmの真円細孔84が形成されているのが確認できた。

【0090】(実施例6)本実施例では、周期的細孔を持ったナノ構造体に磁性体を埋め込み、磁性デバイスを作製した。以下、本実施例の磁性デバイスの作製方法を図16を用いて説明する。

【0091】(1)まず、n-Si基板91の上にPt膜92(膜厚50nm)を成膜した(図16(a))。

【0092】(2)次に、このPt/n-Siの上に、Al膜93(膜厚500nm)を成膜した(図16(b))。

【0093】(3)次に、レジスト膜94を成膜した後、実施例2と同様の干渉露光によりレジスト膜94に凹部95を形成し、周期構造を持ったレジスト膜94による規則的ナノ構造パターンを作製した(図16(c))。尚、この規則的ナノ構造パターンの形成は、実施例1、実施例3〜5と同様に行うこともできる。

【0094】(4)次に、リン酸0.3M溶液、電圧130Vで陽極酸化を行った(図16(d))。このとき、電流プロファイルにおける電流値の減少をもって陽極酸化を終了した。

【0095】(5)次に、レジスト剝離液でレジスト膜94を剝し、5wt%リン酸に30分浸漬し開孔処理を行った(図16(e))。

【0096】(6)次に、Co電着液に浸けて電着を行った(図16(f))。

【0097】(7)最後に、粒径5.00μmのダイヤモンドペーストを用いて表面を研磨し平坦化した(図16(g))。

【0098】<評価>上記の方法で作製したナノ構造体をFESEMで観察した。その結果、周期的に六方格子配列した孔間隔約266nm、孔直径100nm程の真円細孔96に、Coが一様に電着されているのが確認できた。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明には以下のような効果がある。

【0100】(1)本発明のナノ構造体の製造方法は、干渉露光を用いて被加工物上に規則的ナノ構造パターンを形成し、被加工物を陽極酸化することにより、大面積にわたり規則的な真円状の細孔を形成でき、その一例として、パターンニングの金域にわたり直線性に優れた真円

状の細孔が規則正しく配置されたナノ構造体（アルミナ細孔）を形成することが可能になる。また、干渉露光によって形成した規則的ナノ構造パターンを被加工物のマスクとして用い、陽極化成や陽極酸化を行うことでアスペクト比の高いナノ構造体が作製可能である。特に干渉露光が正負露光成分の干渉波を用いる際、レジスト自身に高アスペクト比パターンを刻むことができないことを克服できる。

【0101】（2）また本発明のナノ構造体の製造方法は、細孔形成開始点の形成に規則的ナノ構造パターンを用いているので、細孔形成開始点を形成するときに被加工物に圧力をかけることや、スタンプの位置決めなどは必要なく、機械的強度が強い被加工物に対しても適用可能である。

【0102】（3）さらに本発明のナノ構造体の製造方法は、細孔形成開始点の形成に規則的ナノ構造パターンを用いているので、 Al 表面に膜が形成されたような被加工物に対しても、ナノ構造パターンの厚さ（高低差）以内なら表面に Al を露出させることは可能であるので、細孔形成開始点を形成することが可能である。

【0103】（4）さらに本発明のナノ構造体の製造方法は、規則的ナノ構造パターンを使用するので、細孔形成開始点はナノ構造の凹位置にのみ依存し、細孔の任意配列化が可能である。また、陽極酸化において、細孔は真円状で成長するため、周期的ナノ構造の貫通部位は真円だけでなくでもよい。

【0104】（5）さらに X 線露光や電子線露光などの半導体加工技術を用いることにより、漏かに大面積、低コストで周期的ナノ構造体を作製できる点、また電子線描画などで被加工物表面に直接パターンニングする必要もなく被加工物を傷めない点、の2点において実用的である。

【0105】（6）また本発明は、陽極酸化アルミナの細孔体をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。さらに本発明のナノ構造体は、それ自体機能材料として使用可能であるが、さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型、などとして用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のナノ構造体の製造方法の一実施形態を説明するための図である。

【図2】本発明のナノ構造体の製造方法の一実施形態を説明するための図である。

【図3】本発明の実施例1に係るナノ構造体の製造方法を説明するための断面図である。

【図4】本発明の実施例1に係る規則的ナノ構造パターンを示す平面図である。

【図5】本発明の実施例1で製造したナノ構造体を示す平面図である。

【図6】本発明の実施例2に係るナノ構造体の製造方法

を説明するための断面図である。

【図7】本発明の実施例2に係るナノ構造体の製造方法における1回目の干渉露光パターンを示す平面図である。

【図8】本発明の実施例2に係る規則的ナノ構造パターンを示す平面図である。

【図9】本発明の実施例2で製造したナノ構造体を示す平面図である。

【図10】本発明の実施例3に係るナノ構造体の製造方法を説明するための断面図である。

【図11】本発明の実施例3に係るナノ構造体の製造方法における1回目の干渉露光パターンを示す平面図である。

【図12】本発明の実施例3に係る規則的ナノ構造パターンを示す平面図である。

【図13】本発明の実施例3で製造したナノ構造体を示す平面図である。

【図14】本発明の実施例4に係るナノ構造体の製造方法を説明するための平面図及び断面図である。

【図15】本発明の実施例5に係るナノ構造体の製造方法を説明するための平面図及び断面図である。

【図16】本発明の実施例6に係る磁性デバイスの製造方法を説明するための断面図である。

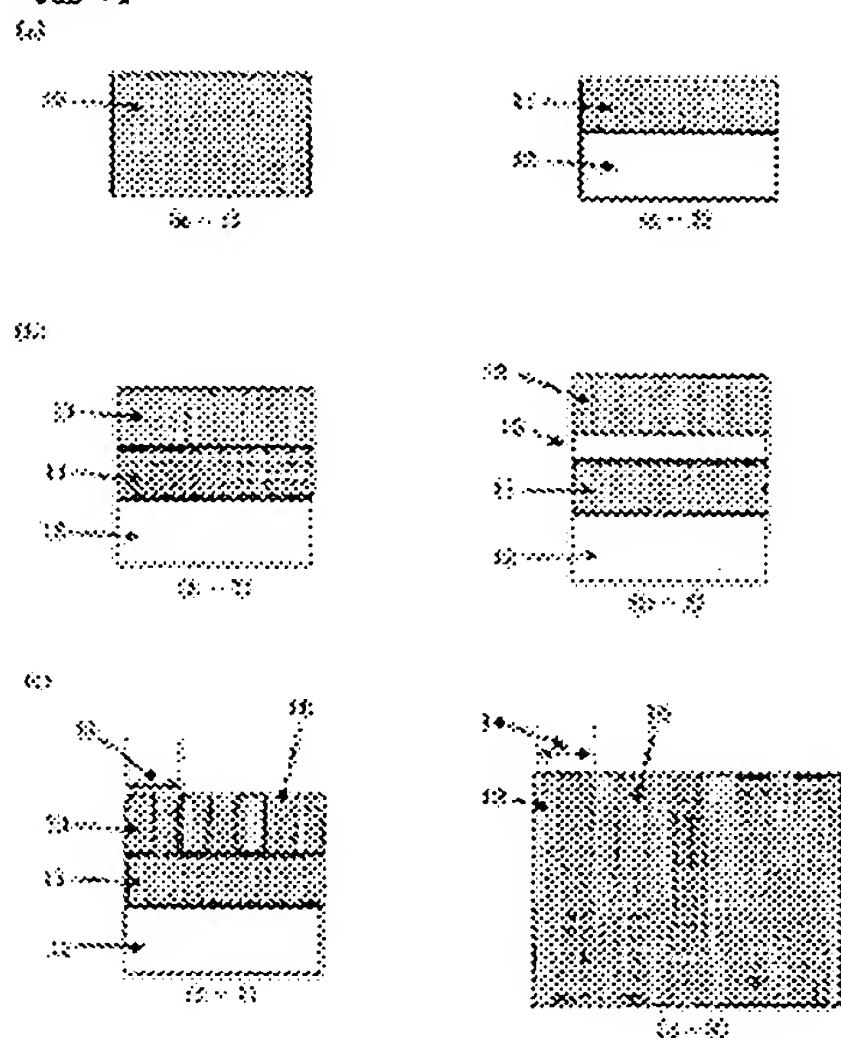
【符号の説明】

- 10 アルミ板
- 11 アルミ膜
- 11' アルミナ膜
- 12 $n-Si$ 基板
- 13 レジスト
- 14 1回目の干渉露光におけるストライプ状の周期間隔
- 15 反射防止膜
- 16 ストライプ状に感光したレジストの部分
- 17 2度わたる干渉露光の露光交点部分を現像後、被加工物（アルミ膜）まで凹状に貫通した部分
- 18 六角格子配列した細孔の間隔
- 19 陽極酸化により Al 膜に形成された規則的細孔
- 20 開孔処理を行った規則的細孔
- 31 Al 膜
- 31' アルミナ膜
- 32 $n-Si$ 基板
- 33 レジスト膜
- 34 六角格子配列した細孔の間隔
- 35 2度わたる干渉露光の露光交点部分を現像後、被加工物まで凹状に貫通した部分
- 41 ストライプ状に感光したレジスト
- 42 陽極酸化により Al 膜に形成された六角格子配列した細孔を開孔処理したもの
- 51 Al 膜
- 51' アルミナ膜

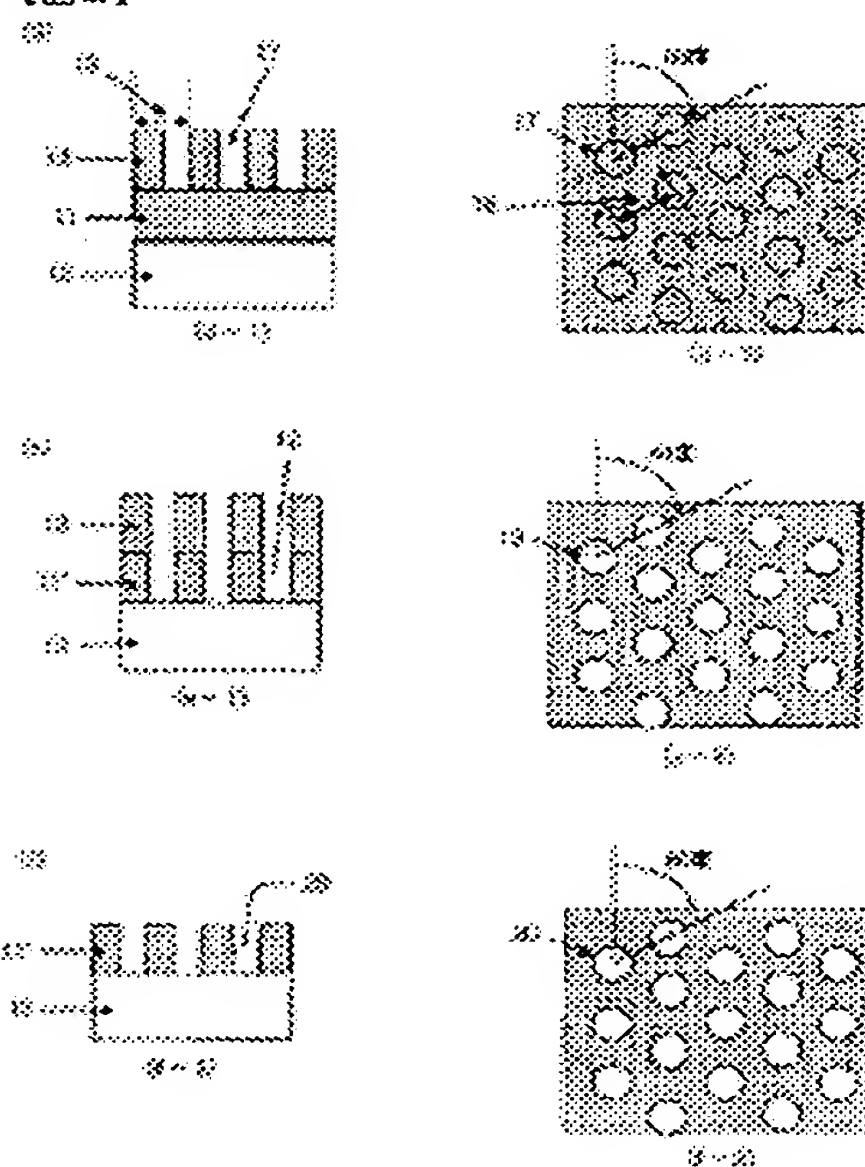
52 n-Si基板
 53 レジスト膜
 54 周期的に四方配列した細孔の間隙
 55 2度にあたる干渉露光の露光交点部分を現像後、
 被加工物まで凹状に貫通した部分
 56 ストライプ状に感光したレジスト部分
 57 陽極酸化によりAl膜に形成された周期的四方配
 列した細孔を開孔処理したもの
 71 アルミ板
 72 反射防止膜
 73 レジスト
 74 2度にあたる干渉露光により形成された、周期的
 に六角格子配列したレジストパターン
 75 陽極酸化により被加工物（アルミ板）に形成され
 た細孔
 81 Si基板

82 レジスト
 83 2度にあたる干渉露光により形成された、周期的
 に四方配列したレジストパターン
 84 陽極酸化により形成された被加工物（Si）の細
 孔
 91 Si基板
 92 P+膜
 93 Al膜
 93' アルミナ膜
 94 レジスト
 95 2度にあたる干渉露光の露光交点部分を現像後、
 被加工物まで凹状に貫通した部分
 96 陽極酸化によりAl膜に形成された六角格子配列
 した細孔を開孔処理したもの
 97 細孔内に電着されたCo

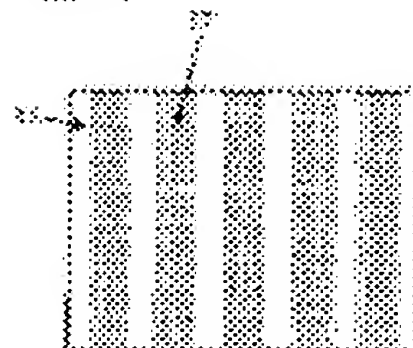
【図1】



【図2】



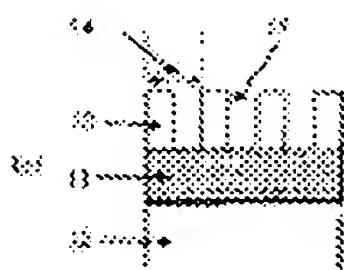
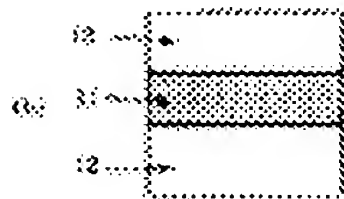
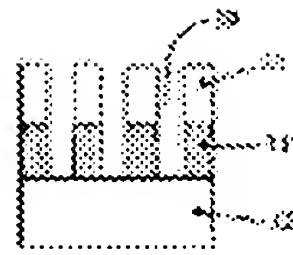
【図4】



【圖3】



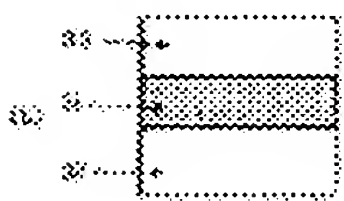
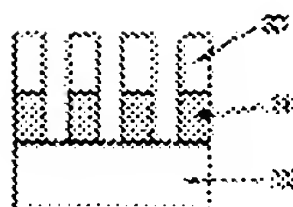
(a)



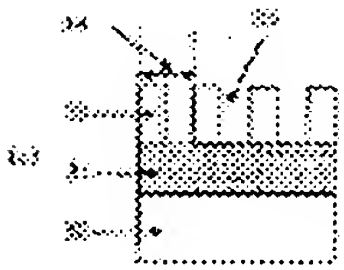
【圖5】



(a)

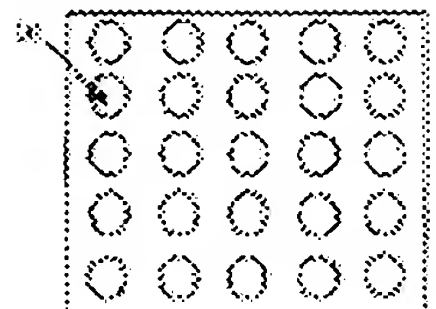


(a)

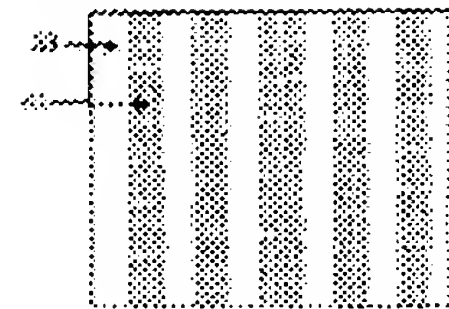


(a)

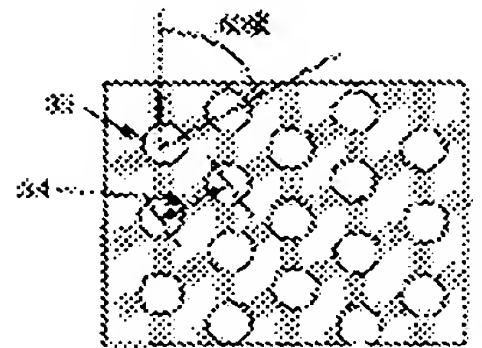
【圖5】



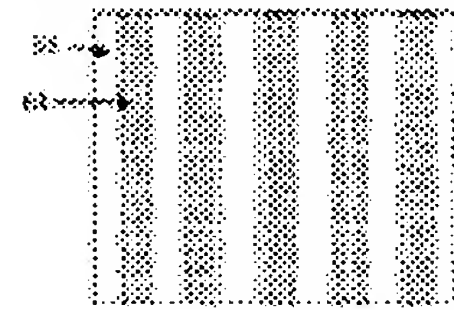
【圖7】



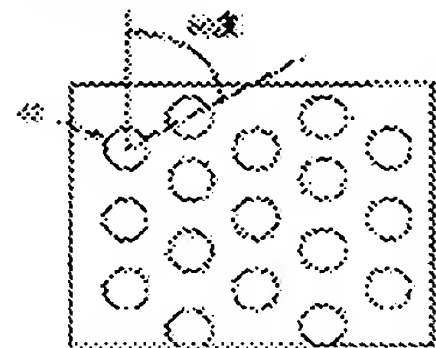
【圖9】



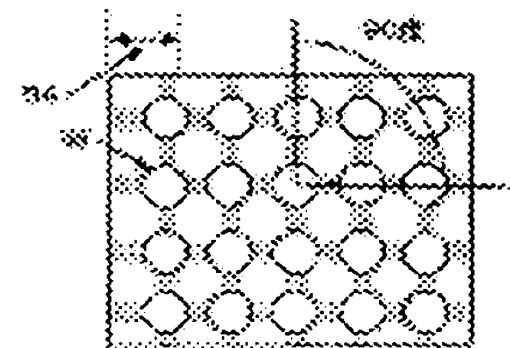
【圖11】



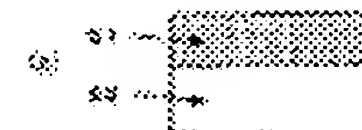
【圖9】



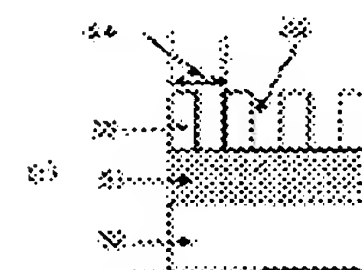
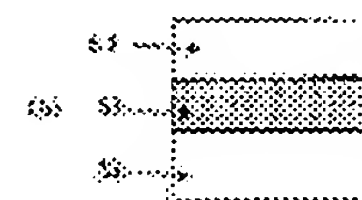
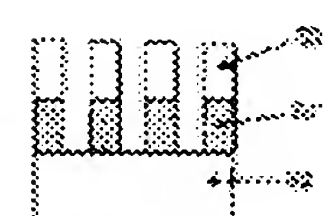
【圖12】



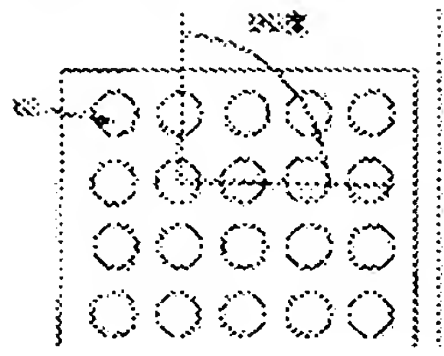
【圖10】



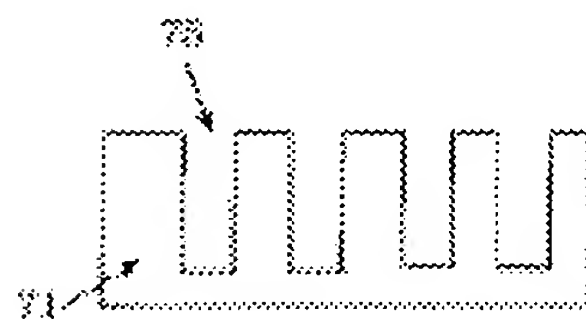
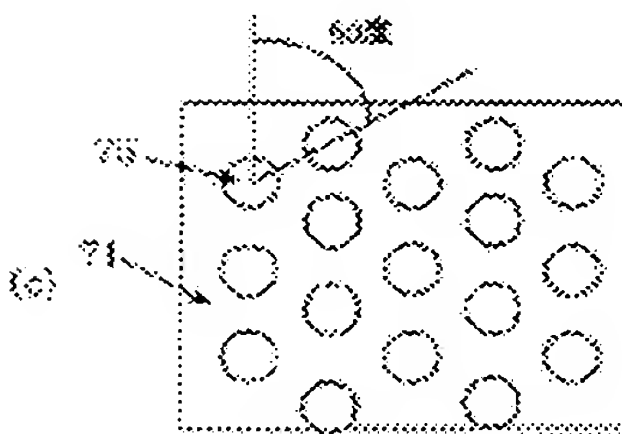
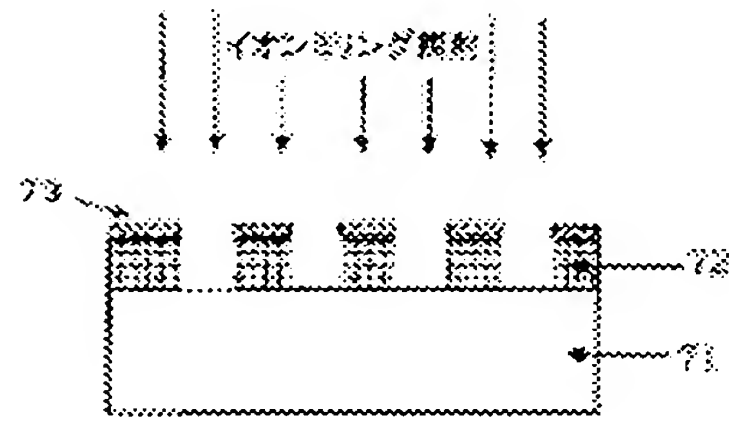
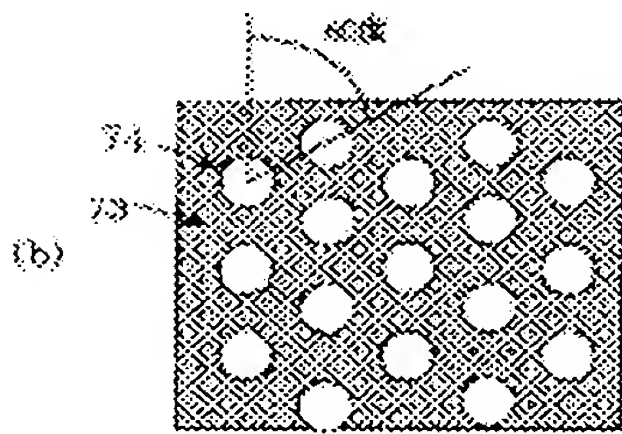
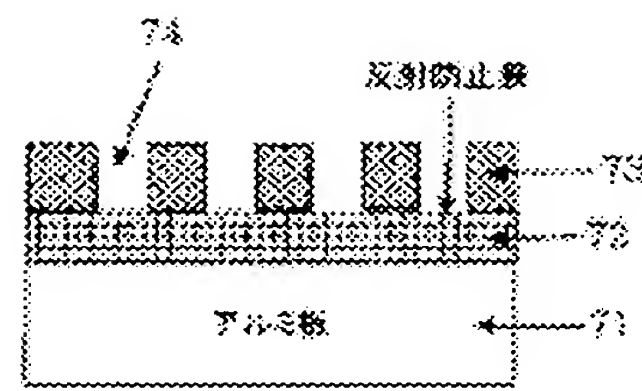
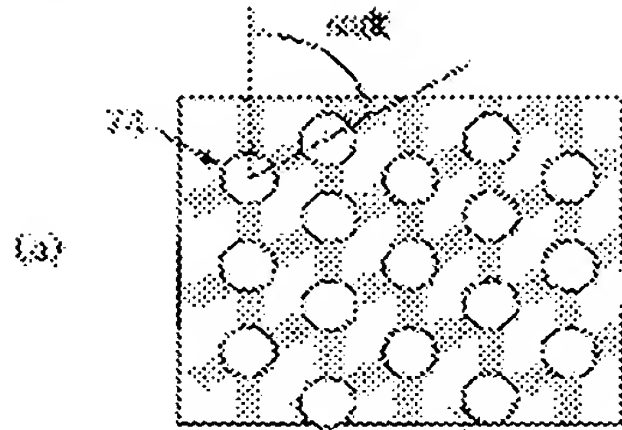
(a)



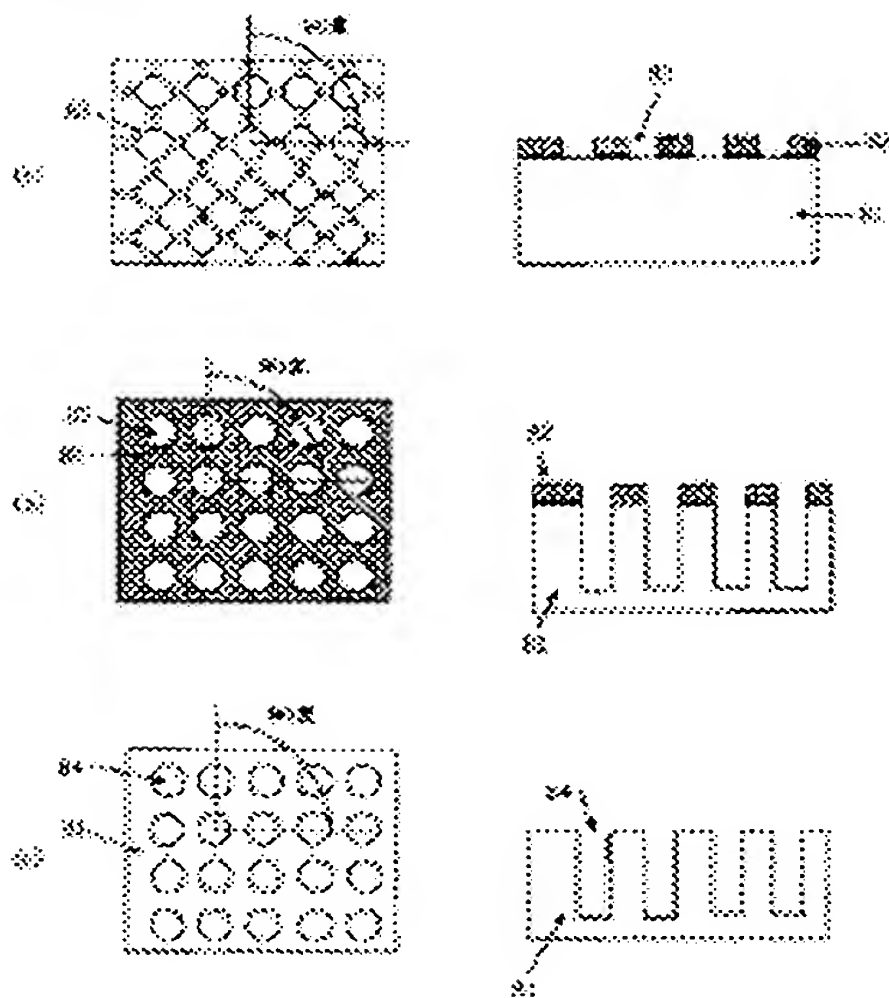
【図13】



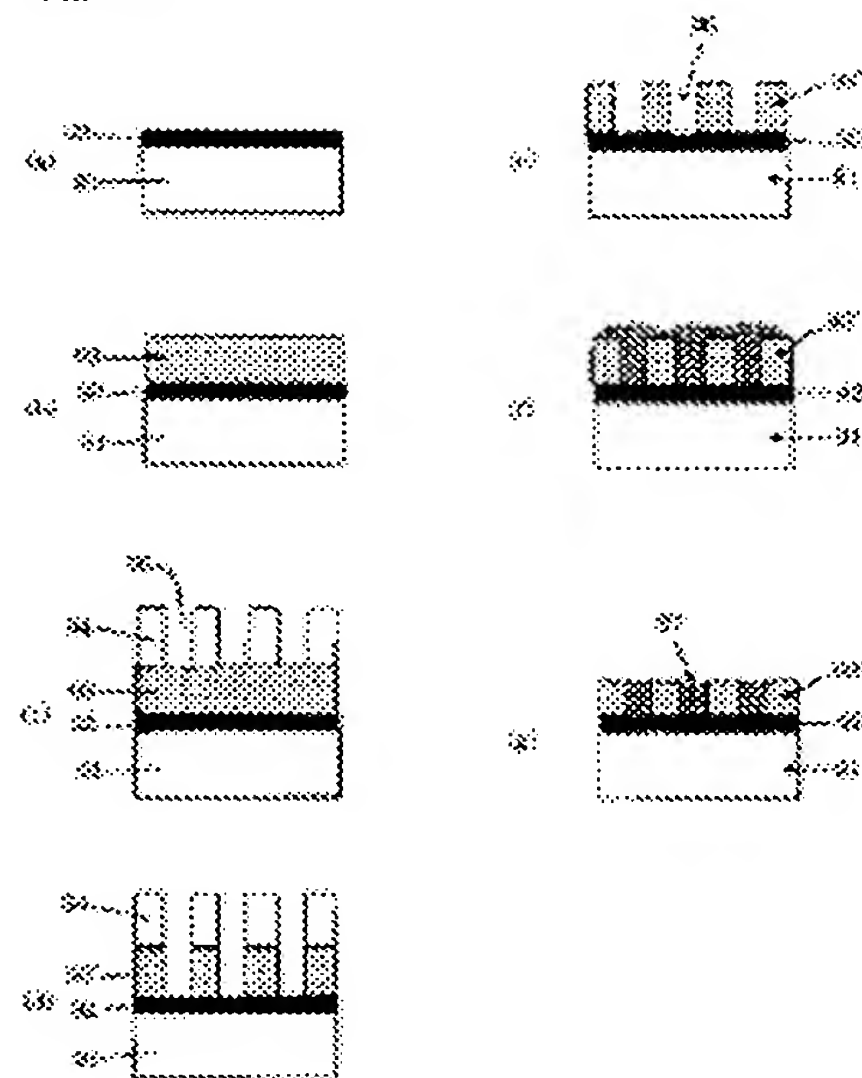
【図14】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F:	テーマコード (参考)
H01J 1/30A		H01J 37/02	B
H01J 1/30B		G11B 5/62	
H01J 1/30C		H01J 5/64	Z
H01J 1/30D		H01J 43/08	Z
H01J 1/30E		H01J 1/30	F

(72)発明者 田 道
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム (参考) 3H096 A527 DA10 DA14 EA03 EA12
GA03 HA30
5D006 BA01 BA05 BA07 CA01 CB04
CA03 DA03 FA03
5D112 AA02 AA03 AA05 AA12 AA24
BA02 BA05 BA10 BA03 BA19
GA23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.